

15. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 9 6 9 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 7 9 6 9 5]

REC'D 10 JUN 2004	
WIPO	PCT

出 願 人 株式会社日鉱マテリアルズ
Applicant(s):

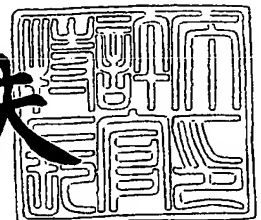
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 5 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 TU150724A1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 14/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 新藤 裕一郎
【特許出願人】
 【識別番号】 591007860
 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
 【識別番号】 100093296
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小越 勇
 【電話番号】 0357771662
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 064194
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9907962

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ジルコニウム含有量が 1～1000 wt ppm で、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き 4N～6N であることを特徴とする高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜。

【請求項 2】

酸素 500 wt ppm 以下、窒素及び炭素がそれぞれ 100 wt ppm 以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 10 wt ppm 以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6N の純度を有する請求項 1 記載の高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜。

【請求項 3】

ハフニウムの塩化物を水溶液にし、これを溶媒抽出によりジルコニウムを除去した後、中和処理により酸化ハフニウムを得、さらにこれを塩素化して塩化ハフニウムとし、これを還元してハフニウムスポンジを得ることを特徴とする高純度ハフニウムの製造方法。

【請求項 4】

還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量が 0.1 wt % 以下、窒素含有量が 0.1 wt % 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の高純度ハフニウムの製造方法。

【請求項 5】

還元雰囲気がアルゴン雰囲気であり、かつ 1 気圧以上の加圧下で還元することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の高純度ハフニウムの製造方法。

【請求項 6】

ハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、ハフニウムインゴットを得ることを特徴とする請求項 3～5 のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法。

【請求項 7】

塩化ハフニウムをハフニウムよりも塩化力が強い金属で還元することを特徴とする請求項 3～6 のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法。

【請求項 8】

ジルコニウム含有量が 1～1000 wt ppm で、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6N であることを特徴とする請求項 3～7 のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法。

【請求項 9】

酸素 100 wt ppm 以下、窒素及び炭素がそれぞれ 30 wt ppm 以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 5 wt ppm 以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6N の純度を有する請求項 8 記載の高純度ハフニウムの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハフニウム中に含まれるジルコニウムの含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ハフニウムの製造に関する多数の文献があるが、ハフニウムはジルコニウムと原子構造及び化学的な性質が大きく類似しているため、下記に例示するように、ジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかった。

ハフニウム及びジルコニウムは耐熱性、耐食性に優れており、酸素や窒素などとの親和力が大きいという特性を持っている。そして、これらの酸化物あるいは窒化物は、さらに高温での安定性に優れているため、原子力用セラミックスあるいは鉄鋼や鋳物の製造分野での耐火材として利用されている。さらに、最近では電子又は光材料として利用されるようになってきた。

【0003】

金属ハフニウム又は金属ジルコニウムの製造法は、いずれも同一の製造方法として提案されている。その例を挙げると、フッ素含有ジルコニウム又はハフニウム化合物を不活性ガス、還元ガス又は真空中、400°C以上の温度で金属アルミニウム又はマグネシウムと反応させる方法（例えば、特許文献1参照）、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウム又は塩化チタンを還元してそれぞれの金属を製造するという、シール金属に特徴のある製造方法（例えば、特許文献2参照）、マグネシウムで四塩化ジルコニウム又は四塩化ハフニウムをマグネシウム還元する際の反応容器の構造とその製造手法に特徴のあるハフニウム又はジルコニウムの製造法（例えば、特許文献3参照）、クロロ、プロモ、ヨードのジルコニウム、ハフニウム、タンタル、バナジウム及びニオブ化合物蒸気をつばに導入して製造する方法（例えば、特許文献4参照）、ジルコニウム又はハフニウム塩化物又は酸塩化物水溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて精製する方法（例えば、特許文献5参照）、溶媒抽出によるジルコニウムの回収方法（例えば、特許文献6参照）がある。

【特許文献1】特開昭60-17027号公報

【特許文献2】特開昭61-279641号公報

【特許文献3】特開昭62-103328号公報

【特許文献4】特表平3-501630号公報

【特許文献5】特開平10-204554号公報

【特許文献6】特開昭60-255621号公報

【0004】

上記の文献に示すように、ジルコニウム及びハフニウムの精製方法又は抽出方法が多数あるが、これらはいずれもジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかったのである。

しかし、最近ハフニウムシリサイドを利用した電子部品への成膜が要求されるようになってきた。このような場合に、ジルコニウムと云えども不純物であり、必要とされるハフニウム原料の特性が不安定になるおそれがある。したがって、ジルコニウムを低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜が要求されるようになった。

しかし、上記のようにハフニウムとジルコニウムを分離する発想がなかったので、効率的かつ安定した製造技術がないのが現状である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ハフニウム中に含まれるジルコニウムの含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関し、効率的かつ安定した製造技術及びそれによって得られた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行なった結果、溶媒抽出によりジルコニウムを分離し、かつ電子ビーム溶解して高純度のハフニウムを製造できるとの知見を得た。

本発明は、この知見に基づき、

1. ジルコニウム含有量が1～1000wtppmで、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き4N～6Nであることを特徴とする高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜
2. 酸素500wtppm以下、窒素及び炭素がそれぞれ100wtppm以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ10wtppm以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nの純度を有する上記1記載の高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜
3. ハフニウムの塩化物を水溶液にし、これを溶媒抽出によりジルコニウムを除去した後、中和処理により酸化ハフニウムを得、さらにこれを塩素化して塩化ハフニウムとし、これを還元してハフニウムスポンジを得ることを特徴とする高純度ハフニウムの製造方法
4. 還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量が0.1wt%以下、窒素含有量が0.1wt%以下であることを特徴とする上記3記載の高純度ハフニウムの製造方法
5. 還元雰囲気がアルゴン雰囲気であり、かつ1気圧以上の加圧下で還元することを特徴とする上記3又は4記載の高純度ハフニウムの製造方法
6. ハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、ハフニウムインゴットを得ることを特徴とする上記3～5のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法
7. 塩化ハフニウムをハフニウムよりも塩化力が強い金属で還元することを特徴とする上記3～6のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法
8. ジルコニウム含有量が1～1000wtppmで、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nであることを特徴とする上記3～7のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法
9. 酸素100wtppm以下、窒素及び炭素がそれぞれ30wtppm以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ5wtppm以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nの純度を有する上記8記載の高純度ハフニウムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明はハフニウムの塩化物水溶液を溶媒抽出によりジルコニウムを除去し、還元工程によりハフニウムスポンジを得た後、さらにこのハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解することにより、ジルコニウムを効率良く除去し、高純度のハフニウムを安定して製造できるという優れた効果を有する。

さらに、このようにして得られた高純度のハフニウムインゴットから、スパッタリングターゲットを製造し、このターゲットを用いてスパッタリングすることにより、高純度のハフニウムの薄膜を得ることができる効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、四塩化ハフニウム(HfCl₄)を出発原料とする。四塩化ハフニウムは市販の材料を使用することができる。この市販の四塩化ハフニウムはジルコニウムを5wt

%程度含有している。

このハフニウム原料はジルコニウムを除き、純度 3N レベルのものであり、ジルコニウム以外の主な不純物として、鉄、クロム、ニッケルをそれぞれ 500 wt ppm、40 wt ppm、1000 wt ppm 程度含有している。

まず、この四塩化ハフニウム原料を純水に溶解する。次に、これを多段の有機溶媒抽出を行う。通常 1～10 段の溶媒抽出を行う。有機溶媒としては TBP を使用することができる。これによってジルコニウムは 1000 wt ppm 以下に、通常 1～200 wt ppm にすることができる。

【0009】

次に、中和処理して酸化ハフニウム (HfO_2) を得る。この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム (HfCl_4) を得、これをさらにハフニウム及びジルコニウムよりも塩化力の強い、例えばマグネシウム金属等を使用して還元しハフニウムスポンジとする。還元性金属としては、マグネシウム以外にカルシウム、ナトリウム等が使用できる。

還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を 0.1 wt % 以下及び窒素含有量を 0.1 wt % 以下とすることが望ましい。また、還元雰囲気をアルゴン雰囲気とする場合には 1 気圧以上の加圧下として、還元することが望ましい。

【0010】

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去し、さらに純度を上げることができる。

以上の工程によって、ジルコニウム 1～1000 wt ppm であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、純度 4N (99.99 wt %) 以上の高純度ハフニウムインゴット、さらにはジルコニウム 1～1000 wt ppm であり、酸素 100 wt ppm 以下、窒素及び炭素がそれぞれ 30 wt ppm 以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 5 wt ppm 以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6N の純度を有する高純度ハフニウム材料、高純度ハフニウム材料からなるターゲット、及び同ターゲットを用いてスパッタリングすることにより高純度ハフニウム材料を基板上に成膜することができる。

ターゲットの製造は、鍛造・圧延・切削・仕上げ加工（研磨）等の、通常の加工により製造することができる。特に、その製造工程に制限はなく、任意に選択することができる。

本方法による製造では、上記の通りハフニウム中のジルコニウム含有量を最高で 1 wt ppm まで、そして総合の純度を 6N まで達成できる。

【実施例】

【0011】

次に、実施例について説明する。なお、この実施例は理解を容易にするためのものであり、本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内における、他の実施例及び変形は、本発明に含まれるものである。

【0012】

(実施例 1)

本発明は、純度 3N であり、ジルコニウムを 5000 wt ppm 程度含有する市販の四塩化ハフニウム (HfCl_4) 100 g を原料とし、これを 1 L の純水に溶解させ、硝酸溶液とした。この原料中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 500 wt ppm、40 wt ppm、1000 wt ppm 含有されていた。

次に、このハフニウム原料を TBP の有機溶媒を使用し、4 段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム (HfO_2) を得た。

さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム (HfCl_4) を得、マグネシウム還元によりハフニウムスポンジとした。還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を 0.01 wt % 及び窒素含有量を 0.01 wt % とした。また、雰囲気をアルゴン雰囲気とし、1.2 気圧の加圧下で還

元した。

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、ジルコニウム 80 wt ppm、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 1 wt ppm、0.2 wt ppm、2 wt ppm、酸素、窒素、炭素がそれぞれ 20 wt ppm、10 wt ppm、20 wt ppm となり、純度 4N5 (99.999 wt %) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

【0013】

(実施例 2)

本発明は、純度 2N5 であり、ジルコニウムを 3500 wt ppm 含有する市販の四塩化ハフニウム (HfCl_4) 100 g を原料とし、これを 1 L の純水に溶解した。この原料中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 500 wt ppm、100 wt ppm、300 wt ppm が含有されていた。

次に、このハフニウム原料を TBP の有機溶媒を使用し、6 段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム (HfO_2) を得た。さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム (HfCl_4) を得、カルシウム還元によりハフニウムスポンジとした。

還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を 0.1 wt % 及び窒素含有量を 0.05 wt % とした。また、雰囲気をアルゴン雰囲気とし、2 気圧の加圧下で還元した。

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、ジルコニウム 600 wt ppm、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 10 wt ppm、2 wt ppm、5 wt ppm、酸素、窒素、炭素がそれぞれ 100 wt ppm、30 wt ppm、30 wt ppm となり、純度 4N (99.99 wt %) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

【0014】

(実施例 3)

本発明は、純度 3N5 であり、ジルコニウムを 1200 wt ppm 含有する市販の四塩化ハフニウム (HfCl_4) 100 g を原料とし、これを 1 L の純水に溶解した。この原料中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 500 wt ppm、100 wt ppm、300 wt ppm が含有されていた。

次に、このハフニウム原料を TBP の有機溶媒を使用し、20 段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム (HfO_2) を得た。さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム (HfCl_4) を得、ナトリウム還元によりハフニウムスポンジとした。

還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を 0.001 wt % 及び窒素含有量を 0.0001 wt % とした。また、雰囲気をアルゴン雰囲気とし、1.5 気圧の加圧下で還元した。

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、ジルコニウム 5 wt ppm、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 0.2 wt ppm、0.01 wt ppm、0.1 wt ppm、酸素、窒素、炭素がそれぞれ 10 wt ppm、<10 wt ppm、<10 wt ppm となり、純度 6N (99.9999 wt %) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形

成することができた。

【産業上の利用可能性】

【0015】

本発明はハフニウムの塩化物水溶液を溶媒抽出によりジルコニウムを除去し、還元工程によりハフニウムスポンジを得た後、さらにこのハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解することにより、ジルコニウムを効率良く除去し、極めて純度の高いハフニウムを安定して製造できるので、耐熱性、耐食性材料として、あるいは電子材料又は光材料として利用できる。

【書類名】要約書**【要約書】**

【課題】 ハフニウム中に含まれるジルコニウムの含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜及びその製造方法に関し、効率的かつ安定した製造技術及びそれによって得られた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び高純度ハフニウム薄膜を提供することを課題とする。

【解決手段】 ハフニウムの塩化物を水溶液にし、これを溶媒抽出によりジルコニウムを除去した後、中和処理により酸化ハフニウムを得、さらにこれを塩素化して塩化ハフニウムとし、これを還元してハフニウムスポンジを得、さらにハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、ハフニウムインゴットを得る高純度ハフニウムの製造方法及びこれによって得られた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 7 9 6 9 5
受付番号	5 0 3 0 1 2 2 9 7 0 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】

平成15年 7月25日

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 6 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 0 7 8 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ